

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-242807

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/12  
2/26  
6/22  
C 08 J 3/16  
// C 08 F 220/06

識別記号  
MMB  
MBU  
MFR  
MLV  
庁内整理番号  
8620-4J  
7107-4J  
6779-4J  
8115-4F  
8620-4J

⑯ 公開 平成2年(1990)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 アクリル樹脂の製造方法

⑱ 特 願 平1-62107

⑲ 出 願 平1(1989)3月16日

⑳ 発 明 者 大 坂 直 久 愛知県名古屋市中区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉒ 代 理 人 弁理士 田村 武敏

明 細 書

1. 発明の名称

アクリル樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (a) 炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルメタアクリレート0.1～99.9重量部
- (b) 炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～99.8重量部
- (c)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー0.1～50重量部
- (d) 上記モノマーと共重合可能なモノマー0～20重量部

とからなるモノマー混合物を、その合計量100重量部に対し、アニオン系乳化剤0.1～10重量部を用いて乳化重合し、重合体ラテックスを得たのち、塩析して酸価15mg/KOH以上、ガラス転移温度25℃でかつ、重量平均分子量が1万以上の重合体の粉体集合体であり、該粉体集合体中における粉体粒子径500～2000 $\mu$ mのものの含有率が80%以上であり、見かけの嵩

比重が0.3～0.6g/mlであることを特徴とする粒子状アクリル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、産業上有用な高酸価、高ガラス転移温度を有し、特定の粉体特性を備えたアクリル系重合体の製造方法に関する。アクリル系重合体は、カルボキシ基や水酸基、アミド基等の各種官能基の導入が比較的容易になし得ることから、いわゆる機能性重合体として特に、塗料、接着剤、シール材、表面処理剤、レジスト材料等種々の分野で広く応用されている。

(従来の技術)

高酸価アクリル系重合体の製造は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の一般的な重合方法で行なうといわれている。

溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法等によって得られるアクリル系重合体の重量平均分子量は通常1万以下であり、粘着性が強く、その取り扱い性が悪いため、その輸送保存は溶液系と

するか、粘性物として取扱うしかない現状にある。一方、重量平均分子量が数万以上の重合体を得ようとするとき重合系の粘度が異常に高くなり重合系の攪拌が不可能となったり、重合系がゲル化する等の不都合な現象がおき、目的とする重合体を得ることは難しい。特にガラス転移温度（以下 $T_g$ という）が $25^\circ\text{C}$ 以上の重合体を得ようとするときこの現象は顕著となり、1万以上の分子量の重合体を得るのは、工業的には難しかった。

また、懸濁重合法、乳化重合法といった水を重合媒体とする重合法で高酸価のアクリル樹脂を得るためにはアクリル酸やメタアクリル酸等の水溶性の酸性モノマーを多量に用いる必要があり、他の疎水性モノマーとより形成される重合体の水層とモノマー層とのバランスがとれず重合中に重合体粒子が凝集したり組成分布の均一な重合体を得ることは難しい。更に、このような難点のない重合体を得るため、水溶性酸モノマーを重合系に均一に安定に分散させる乳化

剤を使用して重合し、ラテックス状態の重合体を得ることはできるが、ラテックスから有用な乳化剤残留物の少ない重合体を取り出すことが難しく最終製品として、熱安定性をはじめとする各種物性の良好な粉体状の重合体を得ることはできなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者等は、上記のごとき欠点のない高 $T_g$ 、高酸価でかつ高分子量のアクリル系樹脂を製造する方法を見出すべく鋭意検討した結果、重合安定性がよくしかも取扱い性良好な粉体状重合体を容易に得ることのできる製造方法を見出し、本発明に到達した。

〔課題を解決するための手段〕

即ち本発明の要旨とするところは

- (a) 炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルメタアクリレート0.1～99.9重量部
- (b) 炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～99.8重量部
- (c)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー0.1～

#### 50重量部

(d) 上記モノマーと共重合可能なモノマー0～

#### 20重量部

とからなるモノマー混合物をその合計量100重量部に対し、アニオン系乳化剤0.1～10重量部なる割合で用い乳化重合し、重合体ラテックスを得たのち、塩析して酸価 $15\text{ mg/KOH}$ 以上、 $T_g 25^\circ\text{C}$ 以上、分子量1万以上の重合体よりなる粉体集合体であり、該粉体集合体中に含まれる $500\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ の粉体の含有率が80%以上で、かつ、見かけの高比重が $0.3\sim 0.6\text{ g/cm}^3$ であるアクリル系樹脂粉体集合物の製法にある。

本発明を実施するに際して用いられる $C_{1-18}$ のアルキル基を有するアルキルメタアクリレート及びアルキルアクリレートはアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、~~tert~~-ブチル基、ヘキシル基、ペンチル基、~~ヘキシル基~~ 2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ドデシ

ル基、ノニル基、ステアシル基等である通常市販されているモノマー類を用いることができる。

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸としては例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フタル酸やイタコン酸、マレイン酸、フタル酸のモノアルキルエステル等が用いられる。

共重合可能なモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基を含むモノマー、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、アクリルアミド、メタクリルアミド類、これらアミド類のメチロール化物類、これらアミド類のアルコキシアルキル化物類、ベンジル（メタ）アクリレート等、通常用いられるモノマー類を挙げることができる。

本発明により $T_g$ が $25^\circ\text{C}$ 以上のアクリル系重合体を効率よく得るには炭素数1～18個のア

ルキル基を有するアルキルメタアクリレート類 0.1~99.9重量部と炭素数1~18個のアルキルアクリレート類を99.8重量部以下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸0.1~50重量部及び他の共重合可能な不飽和モノマー20重量部以下なる割合で組合せて用いることが必要である。

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の使用量が0.1重量部未満の場合は酸価が15mg/KOH未満の重合体しか得られず、本発明の目的とするものが得られない。

一方、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の使用量が50重量部を超えて多いモノマー系を乳化重合すると重合系に生ずるカレット量が多くなり均一な特性を備えた重合体を得ることができない。

$T_g$ が25℃以上とくに50℃以上のアクリル系重合体を効率よく作るにはアルキルメタアクリレート、アルキルアクリレート及び他の共重合可能なモノマーを20重量部以下なる割合とすることが必要である。他の共重合可能なモノマーの使用量を20重量部以上としたモノマー

系は乳化重合系を均一なものとしにくくなる傾向があり好しくない。

本発明の重合体は酸価が15mg/KOH以上、好しくは40mg/KOHで、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した分子量が1万以上という極めて特徴のある重合体である。このような特性を備えたアクリル系重合体は優れた接着性、タフネスを有し接着剤や新規なコーティング剤、他樹脂の特性改質材などとして有用であると考えられていたのであるが、従来の官能基含有アクリル系重合体の製法である溶液重合法や塊状重合法では得ることが難しかったのであるが、本発明の方法により初めて得ることに成功したものである。また本発明のアクリル系樹脂は酸価が高いにもかかわらずアルカリ水溶液、例えば0.1%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液又は0.1%NaOH水溶液に対して24時間以上溶解しないという、従来開発されてきた高酸価樹脂とは異った特性を有している。

本発明に用いられるアニオン系乳化剤として

は、弱酸と強塩基の塩、例えば脂肪酸石鹼、ロジン酸石鹼や、アミド基含有カルボン酸塩芳香族含有カルボン酸塩、高分子量ポリカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、アルキルリン酸塩等であり、具体例としては例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメタリルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルアリルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリル硫酸エステル塩あるいは、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等を挙げることができ、これらの乳化剤は1種又は2種以上併用して用いることができる。

これらの乳化剤を用いることにより、本発明の重合体を得る工程での重合安定性がよく、しかも、重合体を重合系より粉末として容易に得るという相反する目的を達成することができる。特に脂肪酸石鹼に代表されるカルボン酸塩とア

ルキルスルホコハク酸塩が好しい。

これらの乳化剤の使用方法としては重合媒体となる水相に予め溶解するかあるいはモノマー系に添加して用いられる。該乳化剤の使用量は乳化重合系の安定化及び粉末状重合体を効率よく得るためモノマー100重量部にに対し0.1~10重量部の範囲とするのがよい。使用量が0.1重量部以下の量では重合系の安定性を得ることが難しく目的とする重合体の粉体集合体を得ることが難しい。一方乳化剤使用量を10重量部以上とした系では重合系は安定化するが反応混合物より重合体の取り出す際に用いる塩析剤の使用量が多量となり、取り出した重合体中に塩析剤が残存し、最終製品の物性に悪い影響を与えるといった好ましくない現象を生起する。

本発明の重合体を得るに際して用いる重合開始剤としては、通常公知の重合開始剤例えば、パーオキシド、パーエステル、ハイドロパーオキシド、パーアシッド塩等が用いられる。またこれら重合開始剤の重合開始安定性を高め

るため、レトックス触媒として各種金属塩や還元剤を併用してもよい。重合開始剤の添加量はモノマー100重量部に対し0.1～5重量部とするのがよい。

本発明で用いる乳化重合を行なうにあたっては、モノマー100重量部に対し水50～1000重量部の範囲とするのがよい。水の使用量が50重量部より少ないときは、重合系は著しく不安定になり目的とする重合体が得られず、一方水の使用量が1000重量部より多いときは、得られる重合体の量が全反応系の量に比較して少ないため、重合体の製法として工業的に不利となる。

次に、本発明で用いる乳化重合を行なうに際してのモノマー添加方法としては、重合系に一括添加する方法、滴下法、重合工程中に順次滴下する方法、数回に分けて分割添加する方法あるいはこれらの組み合わせを用いることができるが乳化重合時の操作性、得られる重合体の組成の均一性の制御等の点から分割添加法、或い

は滴下法が好ましい。

この重合系中には、本発明の目的を損なわない範囲で、pH調整剤重合度調整剤、可塑剤、乳化安定剤等を加えることができる。

上記した如き乳化重合法により得たラテックスは通常公知の塩、酸等の塩析剤を加え塩析され、重合体粉体として取出す。かくの如くして得た粉体は従来得られていたラテックスや溶剤型樹脂溶液では得られない分子量1万以上の高重合体とすることができ、該粉体は取扱い易いため、その加工性、配合の容易性が得られ各種用途に市広く使用することができる。

本発明の樹脂粉末は、粒子径が500～2000 $\mu$ mの粉末が80%以上含まれる粒度分布であり、かつ、みかけ嵩比重は0.3～0.6の範囲にある。このような粉体特性を備えた本発明の粉末集合体は溶剤で溶解したり、アルカリ溶液で中和したりすることが容易であり、粉末状のためその取扱い、輸送が極めて容易である。また重合体粉末を溶液媒体中に分散せしめる際の分散性が

良好であり、その混練性も極めて良好である。

更に、粉体特性がこの範囲にあれば、輸送時のブロッキングも少なく、工業的に有利である。また、使用時の粉立ちも少なく、作業性がよく、作業環境にも悪影響を与えない。

本発明の重合体は特に、酸価40mgKOH/g以上、ガラス転移温度50℃以上の樹脂を得るために好適である。

これらの高酸価、高T<sub>g</sub>、高分子量のアクリル系重合体は、従来比較的低い酸価、低T<sub>g</sub>を有し低分子量のアクリル系樹脂が用いられていた分野で用いることができる。本発明の高酸価アクリル樹脂を用いることにより、得られる樹脂製品の強度、タフネス、耐熱性等が向上する。例えば、本発明の高酸価樹脂とメラミン、粘着性付与剤を混練し、フィルム上に塗布して接着フィルムとした場合、接着力は飛躍的に向上する。また塩酢ビ樹脂に発泡剤、メラミン等を混練し、押出発泡した場合発泡倍率は従来のものより5倍以上発泡率を備えているにもかかわらず、そ

のしかも均一性が高い。更に、エチレン酢ビ樹脂を混練しつつ発泡剤とブロッカイソシアネートを加えてシートとし、ガラスクロス等のクロス材で裏打ちし、発泡シートを作っても、シート強度発泡倍率の点での特性の向上が認められる。

このように、本発明によって得られた粉末集合体は多方面の用途に使用しやすい形態のものである。

以下に実施例を示す。なお実施例中の部、%はそれぞれ重量部、重量%を示す。

#### 実施例1

1ℓセパラブルフラスコ中に、水300部、半硬化牛脂石鹼(KSソーブ花王株式会社製)2.0部、アルキルアリルスルホコハク酸ソーダ(エレミノールJS三洋化成株式会社製)2.0部、過硫酸カリウム1.0部を加え80℃に加温し、窒素気流下に、メチルメタアクリレート70部、ブチルアクリレート10部、メタクリル酸20部のモノマー混合物を2時間かけてフラスコ中

に滴下した後3時間90℃にて攪拌しつづけた後冷却した。重合率は99%であった。

得られたラテックスに塩酸3部、塩化アルミニウム2水塩5部を加えて塩析し、脱水、乾燥して白色のアクリル系重合体(A)を得た。

粒度は32 $\mu$ m~500 $\mu$ m中に80%以上が存在し、嵩比重は0.35 $\text{ml/g}$ であった。この粉末重合体を1ヶ月放置したあと、エチルセロソルブ中に溶解したが、分散性良好で溶解も早かった。またGPCによる分子量は3万であり、0.1% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中に24時間浸漬しても溶解しなかった。

#### 実施例2

1ℓセバラブルフラスコ中に、水300部アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(ネオベレックスNo.5花王製)3.0部、ロングリット2.5部を加え60℃に加温し、窒素気流下、メチルメタクリレート30部、ブチルメタクリレート20部、ブチルアクリレート30部、アクリル酸10部、スチレン10部、クメンハイド

2.0部の混合物を120分間かけて滴下した。その後、180分間60℃に保持し乳化し、重合を終了させた。重合転化率は98.5%であった。得られたラテックスに硫酸バンド20%水溶液100部を投入して塩析し、脱水乾燥後白色の重合体(C)を得た。この重合体粉末(C)は500~500 $\mu$ mの粒径の粒子含有率が80%以上であり、GPCによる分子量は約4万であった。また得られたアクリル系重合体粉末の嵩密度は0.39 $\text{ml/g}$ であり、1ヶ月貯蔵後も良好な粉体特性を保持していた。また $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の0.1%水溶液に24時間浸漬しても溶解することはなかった。

#### 実施例4

1ℓセバラブルフラスコ中に、水200部、オレイン酸ソーダ石鹼2.0部、ロングリット3.0部を入れ、攪拌しつつ70℃にて、窒素気流下、メチルメタクリレート50部、エチルアクリレート20部、ブチルアクリレート20部、メタアクリル酸10部、ジオクチルスルホコハ

ロパーオキサイド2.0部の混合物を4等分し30分間隔で加えた後120分間70℃にたもち重合反応を終了させた。反応液を冷却後、塩化カルシウム2水塩20部を加えて塩析し、脱水乾燥して白色のアクリル系重合体(B)を得た。重合率は99.5%であった。得られた重合体粉末は粒径500~400 $\mu$ mの範囲に80%以上であり嵩比重0.41 $\text{ml/g}$ であり、0.1% $\text{NaOH}$ 水溶液に24時間浸漬しても溶解しなかった。GPCによる分子量は約3.5万であった。

#### 実施例3

1ℓセバラブルフラスコ中に、水300部付加型乳化剤(ラテムル180A花王製)3.0部、炭酸ソーダ1.0部、ホウ酸0.1部、硫酸第1鉄0.001部、デキストローズ3.0部、EDTA4Na塩0.01部を加え攪拌しつつ60℃に昇温した。窒素ガス気流下、メチルメタクリレート70部、メタクリル酸20部、ブチルメタクリレート10部、チオグリコール酸メチル1.0部、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド

ク酸ソーダ(ベレックスOTP花王製)2.0部、クメンハイドロパーオキサイド2.0部の混合物を130分間かけて滴下し、その後270分間同温度に保持した。重合転化率は98%であった。得られたラテックスに硝酸カルシウム4水塩10部を加えて脱水、乾燥して白色の重合体(D)を得た。得られた重合体粉末は500~350 $\mu$ m径の粒径が80%以上のものであり、分子量は約3.8万であり、嵩比重は0.41 $\text{ml/g}$ であった。また0.1% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中に24時間浸漬しても不溶であった。

#### 比較例1

1ℓセバラブルフラスコ中に、エチルセロソルブ200部、イソプロピルアルコール180部、酢酸エチル20部を入れ、80℃に加温し窒素気流下、メチルメタクリレート70部、ブチルアクリレート10部、メタクリル酸20部、アゾビスイソブチロニトリル3.0部の混合物を2時間かけて滴下し、更に5時間80℃にて攪拌した後冷却し、樹脂溶液(D)を得た。重合転

特開平2-242807(6)

化率は98%GPCによる重量平均分子量は5000であった。この溶液をn-ヘキサン4000部中に投入して塊状の重合体を回収したが、回収率は70%であった。また0.1%NaOH水溶液中に24時間放置したところ完全に溶解した。

比較例2

乳化剤を、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(ノニオン系)2.0部、ポリオキシエチレンフェニルスルホン酸ナトリウム(レベノールWZ花王製)2.0部とする以外は、実施例1と同様にして重合転化率98%のラテックスを得た。

このラテックスを実施例1と同様に塩酸3部、塩化アルミニウム2水塩5部にて塩析したが、重合体の50%相当量しか回収できなかった。次に、このラテックスを塩酸10部、塩化アルミニウム2水塩80部で塩析し、重合体の95%相当量の重合体を得、脱水乾燥して、白色の重合体(E)を得た。

粉末粒子は20 $\mu$ 以下の微粉末が20%以上

含まれており、嵩比重は0.25と低く、粉末の飛散(粉立ち)がひどかった。また、重合体(E)を220℃ギヤオープン中にて4時間加熱したが、黄褐色に変色していた。重合体(A)を同様に処理したが、変色せず白色のままであった。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 田村 武 敏

特開平2-242807

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成9年(1997)2月4日

【公開番号】特開平2-242807  
【公開日】平成2年(1990)9月27日  
【年通号数】公開特許公報2-2429  
【出願番号】特願平1-62107  
【国際特許分類第6版】

C08F 220/12 MMB  
2/26 MBU  
6/22 MFR  
C08J 3/16  
// C08F 220/06 MLV

【F I】

C08F 220/12 MMB 8619-4J  
2/26 MBU 9362-4J  
6/22 MFR 7442-4J  
C08J 3/16 9268-4F  
C08F 220/06 MLV 8619-4J

手 続 補 正 書

平成8年2月22日

特許庁長官 清 川 佑 二 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第82107号

2. 発明の名称

アクリル樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(809) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 田口 栄一

4. 代理人

東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 虎ノ門電気ビル

電話 (03) 3503-3504 (代)

(6653) 弁護士 田 村 武 敏

5. 補正命令の日付

目見補正

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。  
(2) 明細書第2頁下から2行目の「通常数1万以下」を「通常数10万以下」に補正する。  
(3) 明細書第3頁第8行目～第10行目の「特に……工業的には重しかっ

た。」を「特に、重合体のガラス転移温度(以下T<sub>g</sub>という)が25℃以上になると、この傾向は顕著となる。」に補正する。

(4) 明細書第7頁第16行目～第17行目の「アルキルメタアクリレート、アルキルアクリレート及び」を削除する。

(5) 明細書第2頁第15行目の「0.3～0.6」を「0.3～0.6 g/ml」に補正する。

(6) 明細書第13頁第6行目の「数値40mg/KOH」を「数値40mg/KOH」に補正する。

(7) 明細書第15頁第7行目の「ml/g」を「g/ml」に補正する。

(8) 明細書第16頁第8行目の「ml/g」を「g/ml」に補正する。

(9) 明細書第17頁第9行目～第10行目の「嵩密度は0.39ml/g」を「嵩比重は0.39 g/ml」に補正する。

(10) 明細書第18頁第8行目の「ml/g」を「g/ml」に補正する。

(11) 明細書第20頁1行目の「嵩比重は0.25」を「嵩比重は0.25 g/ml」に補正する。

方 式 (

特 許 庁

1.5

【要約】

## 2. 特許請求の範囲

(a) 炭素数1～14のアルキル基を有するアルキルメタクリレート 0.1～99.9重量部

(b) 炭素数1～18のアルキル基を有するアルキルアクリレート 0～99.8重量部

(c)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー 0.1～50重量部

(d) 上記モノマーと共重合可能なモノマー 0～20重量部

とからなるモノマー混合物を、その合計量 100重量部に對し、アニオン系乳化剤 0.1～10重量部を用いて乳化重合し、重合体ラテックスを得たのち、塩析して酸価15mg/KOH以上、ガラス転移温度25℃以上であつ、重量平均分子量が1万以上の重合体の粉体集合体であり、該粉体集合体中における粉体粒子径500～20 $\mu$ mのもの含有率が80%以上であり、見かけの密度比重が0.3～0.6g/mlであることを特徴とする粒子状アクリル樹脂の製造方法。



For information purposes only

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) **Laid Open Patent Application Gazette (A)**

(11) Unexamined Patent Application Laid Open H2-242807

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>                      Recognition                      Office Handling

		Code	Number
5	C 08 F 220/12	MMB	8620-4J
	2/26	MBU	7107-4J
	6/22	MFR	6779-4J
	C 08 J 3/16		8115-4F
10	//C 08 F 220/06	MLV	8620-4J

(43) Published 27<sup>th</sup> September 1990

Request for Examination: Not yet requested

Number of Claims: One

Number of Pages in the Japanese Text: Six

15 (54) Title of the Invention: A method for the  
production of acrylic resins

(21) Application Number: H1-62107

(22) Date of Application: 16<sup>th</sup> March 1989

(72) Inventor: Yoshihisa OSAKA

20 c/o Mitsubishi Rayon K.K., 1-60  
Sunadabashi-4-chome, Higashi-ku, Nagoya-  
shi, Aichi-Ken, Japan

(71) Applicant: Mitsubishi- Rayon K.K.

25 3-19 Kyobashi-2-chome, Chuo-ku, Tokyo-  
to, Japan

(74) Agent: Patent Attorney Taketoshi TAMURA

## **Specification**

### **Title of the Invention**

A method for the production of acrylic resins

### **Scope of the Patent Claim**

5        A method for the production of particulate acrylic resins, characterized in that a monomer mixture comprising (a) from 0.1 to 99.9 parts by weight of alkyl methacrylate of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, (b) from 0 to 99.8 parts by weight  
10 of alkyl acrylate of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, (c) from 0.1 to 50 parts by weight of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomer and (d) from 0 to 20 parts by weight of monomer which is copolymerizable with the abovementioned monomers is  
15 emulsion-polymerized using from 0.1 to 10 parts by weight of anionic emulsifying agent per 100 parts by weight in total of the monomer mixture and a polymer latex is obtained, and then this is salted out and polymer powder aggregates of acid value at least  
20 15 mgKOH/g, glass transition temperature at least 25°C and weight average molecular weight at least 10,000 are obtained, and the proportion of powder particles of diameter from 500 to 20  $\mu\text{m}$  in said powder aggregates is at least 80% and the apparent bulk density is from 0.3  
25 to 0.6 g/ml.

### **3. Detailed Description of the Invention**

#### Industrial Field of Application

The present invention concerns a method for the production of acrylic polymers which have a high acid  
30 value and a high glass transition temperature and which have specified powder characteristics which are useful industrially. Acrylic polymers are such that various types of functional group such as carboxyl groups and hydroxyl groups, amide groups and the like can be  
35 introduced comparatively easily and so they are widely used as so-called functional polymers in various fields, and particularly in paints, adhesives, sealing materials, surface treatment agents, resist materials and the like.

Prior Art

The production of high acid value acrylic polymers is carried out using the general methods of polymerization such as solution polymerization, bulk  
5 polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization and the like.

The weight average molecular weight of acrylic polymers obtained by means of the solution polymerization, bulk polymerization and suspension  
10 polymerization methods is generally less than a few tens of thousands, and the polymers are very sticky and difficult to handle and so they are transported and stored in the form of a solution or they are handled only as viscous materials. On the other hand, the  
15 viscosity of a polymerization system in which a polymer of weight average molecular weight greater than a few tens of thousands is being obtained is abnormally high and stirring of the polymerization system may become impossible or phenomena such as gelling of the  
20 polymerization system may occur and it is difficult to obtain the intended polymer. These problems are especially pronounced when obtaining polymers of which the glass transition temperature (referred to hereinafter as Tg) is above 25°C and industrially it is  
25 difficult to obtain polymers of molecular weight above 10,000.

Furthermore, in order to obtain high acid value acrylic polymers with the methods of polymerization such as suspension polymerization and emulsion  
30 polymerization in which water is used as the polymerization medium, it is necessary to use a large amount of water-soluble acid monomer such as acrylic acid or methacrylic acid and a balance between the aqueous layer of polymer which has been formed from the  
35 other hydrophobic monomers and the monomer layer is not achieved, polymer particles condense in the polymer and it is difficult to obtain a polymer which has a uniform composition distribution. Moreover, latex-like polymers can be obtained by polymerization after

dispersing the water-soluble monomer uniformly in the polymerization system in a stable manner using an emulsifying agent in order to obtain polymers without difficulties of this type, but it is difficult to  
5 recover a polymer in which little of emulsifying agent which has been used remains from the latex and a powder-like polymer which has good characteristics starting with thermal stability cannot be obtained as the final product.

10           Problems to be Resolved by the Invention

As a result of a thorough investigation carried out with a view to discovering a method whereby acrylic resins which have a high Tg, a high acid value and a high molecular weight can be produced without the  
15 problems outlined above, the inventor has discovered a method of production whereby powder-like polymers which have good handling properties can be obtained easily with good polymerization stability, and the invention is based upon this discovery.

20           Means of Resolving These Problems

That is to say, in essence, the present invention is a method for the production of acrylic resin powder aggregates in which a monomer mixture comprising (a) from 0.1 to 99.9 parts by weight of alkyl methacrylate  
25 of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, (b) from 0 to 99.8 parts by weight of alkyl acrylate of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, (c) from 0.1 to 50 parts by weight of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomer and (d) from 0 to 20 parts by  
30 weight of monomer which is copolymerizable with the abovementioned monomers is emulsion-polymerized using from 0.1 to 10 parts by weight of anionic emulsifying agent per 100 parts by weight in total of the monomer mixture and a polymer latex is obtained, and then this  
35 is salted out and polymer powder aggregates comprising polymer of acid value at least 15 mgKOH/g, glass transition temperature 25°C or above and weight average molecular weight at least 10,000 are obtained, and the proportion of powder particles of diameter from 500 to

20  $\mu\text{m}$  included in said powder aggregates is at least 80% and the apparent bulk density is from 0.3 to 0.6 g/ml.

The alkyl methacrylates and alkyl acrylates with  
5  $\text{C}_{1-18}$  alkyl groups which are used when carrying out the present invention are monomers which can generally be obtained commercially where the alkyl group is a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, a t-butyl  
10 group, a hexyl group, a pentyl group, a 2-ethylhexyl group, a cyclohexyl group, a dodecyl group, a nonyl group, a stearyl group or such like group.

Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, phthalic acid and the mono-alkyl esters of  
15 itaconic acid, maleic acid and phthalic acid, for example, can be used for the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid.

The monomers which are generally used, including aromatic vinyl compounds such as styrene and  $\alpha$ -  
20 methylstyrene, vinyl esters such as vinyl acetate and vinyl propionate, monomers which have a nitrile group such as acrylonitrile and methacrylonitrile, the hydroxyalkyl (meth)acrylates, acrylamide, methacrylamide, the methylolated forms of these amides, the  
25 alkoxyalkylated forms of these amides, benzyl (meth)acrylate and the like can be cited as examples of the copolymerizable monomers.

It is necessary to use a combination of from 0.1 to 99.9 parts by weight of alkyl methacrylate of which  
30 the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, not more than 99.8 parts by weight of alkyl acrylate of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, from 0.1 to 50 parts by weight of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid and not more than 20 parts by weight of other  
35 copolymerizable monomers in order to obtain an acrylic polymer of  $T_g$  at least  $25^\circ\text{C}$  with good efficiency by means of this invention.

In those cases where the amount of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid used is less than 0.1 part by weight

only polymers which have an acid value less than 15 mgKOH/g are obtained, and the purpose of the invention is not fulfilled.

On the other hand, if the amount of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid used exceeds 50 parts by weight then the amount of cullet which is formed in the polymerization system where a large amount of monomer is being emulsion-polymerized increases and it is not possible to obtain a polymer which has uniform characteristics.

In order to produce an acrylic polymer of Tg at least 25°C, and especially a polymer of Tg at least 50°C, the proportion of the other copolymerizable monomer, alkyl methacrylate and alkyl acrylate must be not more than 20 parts by weight. It tends to be difficult to produce a uniform emulsion polymerization system with a monomer system in which the amount of other copolymerizable monomer which is being used is more than 20 parts by weight and this is undesirable.

A polymer of the present invention has special characteristics in that the acid value is at least 15 mgKOH/g, and preferably 40 mgKOH/g, and the molecular weight measured using gel permeation chromatography is at least 10,000. It is thought that acrylic polymers which have such characteristics could be used as adhesives which have excellent adhesion properties and toughness, as novel coating agents and as materials for modifying the characteristics of other resins, but it has been difficult to obtain these materials with the solution polymerization method and the bulk polymerization method with which functional group-containing acrylic polymers have been produced conventionally, and such polymers have been obtained satisfactorily for the first time with the method of the present invention. The acrylic resins of this invention have characteristics which are different from those of the high acid value resins developed in the past in that, even though they have a high acid value, they do not dissolve in aqueous alkali solutions, for

example in 0.1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution or 0.1%  $\text{NaOH}$  aqueous solution, even in 24 hours are more.

The anionic emulsifying agent used in this invention is the salt of a weak acid and a strong base, such as a fatty acid soap or rosin acid soap, or an amide group-containing carboxylic acid salt, aromatic-containing carboxylic acid salt, high molecular weight polycarboxylic acid salt, polyoxyethylene alkyl phosphate ester salt, alkyl phosphate or the like, and actual examples include alkylbenzenesulphonates, alkyl metharylsulphonates, alkyl sulphuric acid ester salts, alkylsulphosuccinates, alkylarylsulphosuccinates, alkyl diphenyl ether disulphonates, polyoxyethylenealkyl or alkylaryl sulphuric acid ester salts and naphthalenesulphonic acid/formalin condensates, and one of these emulsifying agents can be used alone or two or more types can be used conjointly.

By using these emulsifying agents it is possible to realize the conflicting aims of good polymerization stability in the process in which a polymer of this invention is being obtained and recovering the polymer from the polymerization system easily as a powder. The carboxylic acid salts typified by the fatty acid soaps and the alkylsulphosuccinates are preferred.

In use these emulsifying agents can be used in a form where they have been pre-dissolved in the aqueous phase which forms the polymerization medium or they may be added to the monomer system. The amount of the said emulsifying agent used is best within the range from 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of monomer for stabilizing the emulsion polymerization system and obtaining the powder-like polymer efficiently. If the amount used is less than 0.1 part by weight then it is difficult to achieve stability in the polymerization system and it is difficult to obtain the intended polymer powder aggregates. On the other hand, in systems where more than 10 parts by weight are being used the polymerization system is stabilized but undesirable effects arise in that the amount of

salting-out agent which is used when recovering the polymer from the reaction mixture is much increased and the salting-out agent remains in the recovered polymer and this has an adverse effect on the characteristics  
5 of the final product.

The generally known polymerization initiators, such as peroxides, per-esters, hydroperoxides and per-acetates for example, can be used for the polymerization initiator when obtaining a polymer of  
10 this invention. Various types of metal salt and reducing agent can also be used conjointly as redox catalysts for raising the polymerization initiation stability of these polymerization initiators. The amount of polymerization initiator added is best at  
15 from 0.1 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of monomer.

When carrying out emulsion polymerization in accordance with the present invention it is best that the amount of water should be in the range from 50 to  
20 1,000 parts by weight per 100 parts by weight of monomer. If the amount of water used is less than 50 parts by weight then the polymerization system becomes remarkably unstable and the intended polymer is not obtained while if, on the other hand, the amount of  
25 water used exceeds 1,000 parts by weight then the amount of polymer obtained is comparatively small when compared with the size of the polymerization system overall and so this is industrially inconvenient as a method for the production of a polymer.

30 Next, methods where the monomer is added to the polymerization system in one shot, drip-feed methods, methods in which the monomer is gradually drip-fed during the polymerization process, methods in which the monomer is divided up and an addition is made on a  
35 number of occasions or a combination of such methods can be used for adding the monomer when carrying out emulsion polymerization using the present invention, but the method involving divided addition or the drip-feed method is preferred from the viewpoints of the



operability during emulsion polymerization and controlling the uniformity of the composition of the polymer which is obtained.

Within ranges such that the purpose of the invention is not lost, pH control agents, degree of polymerization control agents, plasticizers, emulsification stabilizers and the like can be added to the polymerization system.

The latex which has been obtained with an emulsion polymerization method as outlined above is salted out by adding a generally known salting-out agent such as a salt or acid for example and recovered as a polymer powder. The powder obtained in this way may be a high polymer of molecular weight more than 10,000 of the type which could not be obtained with a latex obtained in the conventional manner or a solvent-type resin solution, and since the said powder is easily handled it has good processability and it can be compounded easily and it can be widely used in various applications.

A resin powder of this invention has a particle distribution such that 80% or more of the particles are of particle size from 500 to 20  $\mu\text{m}$  and the apparent bulk density is within the range from 0.3 to 0.6. Powder aggregates of this invention where the powder has such characteristics may be dissolved in solvents and neutralized with alkali solutions easily, and since they are powders they can be handled and transported very easily. Furthermore, when the polymer powder is to be dispersed in a solution medium, the dispersion properties are good and the milling properties are also very good.

Moreover, provided that the powder characteristics are within this range, there is little blocking during transportation and this is convenient industrially. Furthermore, the particles at the time of use are small, the operability is good and there is no adverse effect on the operating environment.

The polymers of this invention are ideal for obtaining resins of acid value 40 mgKOH/g or above and glass transition temperatures above 50°C.

These high acid value, high Tg, high molecular weight acrylic polymers can be used in fields where low molecular weight acrylic resins which have comparatively low acid values and Tg values have been used in the past. The strength, toughness and heat resistance of the resin products obtained are improved by using a high acid value acrylic resin of this invention. For example, when melamine and a tackifier are milled with a high acid value resin of this invention and coated onto a film to produce a sticky film, the strength of adhesion is greatly improved. Furthermore, when a foaming agent and melamine or the like are milled with a vinyl chloride/acetate resin and extruded and foamed, the uniformity remains high even though the foaming rate has been increased by a factor of five or more. Moreover, when milled with an ethylene-vinyl acetate resin, blocked isocyanate is added as a foaming agent and a sheet is formed and this is backed with a cloth material such as glass cloth for example and a foamed sheet is produced, an improvement in characteristics such as the sheet strength and foaming rate are observed.

In this way the powder aggregates obtained by means of the present invention have a form which can be used easily in many applications.

Illustrative examples of the invention are outlined below. In these illustrative examples the terms "parts" and "%" signify "parts by weight" and "wt%" respectively.

#### **Example 1**

Water (300 parts), 2.0 parts of semi-hardened beef-tallow soap (KS soap, produced by the Kao Co.), 2.0 parts of sodium alkylarylsulphosuccinate (Ereminol JS, produced by the Sanyo Kasei Co.) and 1.0 part of potassium persulphate were introduced into a separable flask of capacity 1 litre and heated to 80°C and then a

monomer mixture of 70 parts methyl methacrylate, 10 parts butyl acrylate and 20 parts methacrylic acid was added dropwise into the flask under a current of nitrogen over a period of 2 hours and then the mixture  
5 was stirred for 3 hours at 90°C and finally cooled. The polymerization rate was 99%.

Hydrochloric acid (3 parts) and 5 parts of aluminium chloride di-hydrate were added to the latex and the latex was salted out, the water was removed and  
10 the material was dried and the white acrylic polymer (A) was obtained.

The particle size was such that more than 80% of the particles were within the range from 32 µm to 500 µm and the bulk density was 0.35 ml/g. This powder  
15 polymer was left to stand for 1 month and dissolved in ethylcellosolve and the dispersibility was good and it dissolved rapidly. Furthermore, the molecular weight according to GPC was 30,000 and it did not dissolve even on being immersed for 24 hours in 0.1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
20 aqueous solution.

#### **Example 2**

Water (300 parts), 3.0 parts of sodium alkylarylsulphosuccinate (Neoplex No.5, produced by the Kao Co.) and 2.5 parts of rongalite were introduced  
25 into a separable flask of capacity 1 litre and heated to 60°C and then a mixture of 30 parts methyl methacrylate, 20 parts butyl methacrylate, 30 parts butyl acrylate, 10 parts acrylic acid, 10 parts styrene and 2.0 parts cumene hydroperoxide was divided into  
30 four equal parts which were added under a current of nitrogen at 30 minute intervals and then the mixture was maintained at 70°C for 120 minutes and the polymerization reaction was completed. After cooling the reaction liquid, 20 parts of calcium chloride di-  
35 hydrate were added and the latex was salted out, the water was removed and the material was dried and the white acrylic polymer (B) was obtained. The degree of polymerization was 99.5%. The particle size of the polymer powder obtained was such that more than 80% of

the particles were within the range from 500  $\mu\text{m}$  to 40  $\mu\text{m}$  and the bulk density was 0.41 ml/g, and it did not dissolve even on being immersed for 24 hours in 0.1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution. The molecular weight according to GPC was about 35,000.

### Example 3

Water (300 parts), 3.0 parts of an addition type emulsifying agent (Latemul 180A No.5, produced by the Kao Co.), 1.0 part of sodium carbonate, 0.1 part of boric acid, 0.001 part of ferric sulphate, 3.0 parts of dextrose and 0.01 part of EDTA tetra-Na salt were introduced into a separable flask of capacity 1 litre and heated to 60°C. A mixture of 70 parts methyl methacrylate, 20 parts methacrylic acid, 10 parts butyl methacrylate, 1.0 part methyl thioglycolate and 2.0 parts tert-butyl hydroperoxide was added dropwise under a current of nitrogen over a period of 120 minutes. Subsequently the mixture was maintained at 60°C for 180 minutes and emulsified and the polymerization reaction was completed. The polymer conversion was 98.5%. A 20% aluminium sulphate aqueous solution (100 parts) was added and the latex obtained and the latex was salted out, the water was removed and the material was dried and the white polymer (C) was obtained. The particle size of the polymer (C) powder obtained was such that more than 80% of the particles were within the range from 500  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  and the molecular weight according to GPC was about 40,000. The bulk density of the acrylic polymer powder obtained was 0.39 ml/g and even after being stored for 1 month it retained good powder characteristics. Furthermore, it did not dissolve even on being immersed for 24 hours in 0.1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution.

### Example 4

Water (200 parts), 2.0 parts of sodium oleate soap and 3.0 parts of rongalite were introduced into a separable flask of capacity 1 litre and heated to 70°C and then a mixture of 50 parts methyl methacrylate, 20 parts ethyl acrylate, 20 parts butyl acrylate, 10 parts

methacrylic acid, 2.0 parts sodium dioctylsulpho-  
succinate (Pelex OTP, produced by the Kao Co.) and  
2.0 parts of cumene hydroperoxide was added dropwise  
under a current of nitrogen over a period of  
5 130 minutes and then the mixture was maintained at the  
same temperature for 270 minutes. The polymer  
conversion was 98%. Calcium nitrate tetra-hydrate  
(10 parts) was added to the latex obtained, the water  
was removed and the material was dried and the white  
10 polymer (D) was obtained. The polymer powder obtained  
was such that the particle size was such that more than  
80% of the particles were within the range from 500  $\mu$ m  
to 35  $\mu$ m, the molecular weight was about 38,000 and the  
bulk density was 0.41 ml/g. Furthermore, it was  
15 insoluble even on being immersed for 24 hours in 0.1%  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution.

#### **Comparative Example 1**

Ethylcellosolve (200 parts), 180 parts of  
isopropyl alcohol and 20 parts of ethyl acetate were  
20 introduced into a separable flask of capacity 1 litre  
and heated to 80°C and a mixture of 70 parts methyl  
methacrylate, 10 parts butyl acrylate, 20 parts  
methacrylic acid and 3.0 parts azobisisobutyronitrile  
was added dropwise into under a current of nitrogen  
25 over a period of 2 hours and then the mixture was  
stirred 5 hours at 80°C and then cooled and the resin  
solution (D) was obtained. The polymer conversion was  
98% and the weight average molecular weight according  
to GPC was 5,000. The solution was introduced into  
30 4,000 parts of n-hexane and the bulk polymer was  
recovered but the recovery was 70%. Furthermore, on  
being left to stand for 24 hours in 0.1% NaOH aqueous  
solution it dissolved completely.

#### **Comparative Example 2**

35 A latex was obtained with a 98% polymer conversion  
in the same way as in Example 1 except that 2.0 parts  
of polyoxyethylene nonylphenyl ether (non-ionic system)  
and sodium polyoxyethylenephenylylsulphonate (Levenol WZ,

produced by the Kao Co.) were used for the emulsifying agent.

5 This latex was salted out with 3 parts of hydrochloric acid and 5 parts of aluminium chloride di-hydrate in the same way as in Example 1 but only about 50% of the polymer could be recovered. Then, the latex was salted out with 10 parts of hydrochloric acid and 80 parts of aluminium chloride di-hydrate and 95% of the polymer was obtained and this was de-watered and  
10 dried and the white polymer (E) was obtained.

The polymer particles were such that the polymer powder included more than 20% with a particle size below 20  $\mu\text{m}$ , the bulk density was low at 0.25 and the powder was liable to scattering (giving rise to dust  
15 clouds). Furthermore, the polymer (E) was heated to 220°C for 4 hours in a Gear oven and it changed to a light yellow colour. When the polymer (A) was subjected to the same treatment there was no discolouration and the product remained white.

20

Applicant: Mitsubishi Rayon K.K.

Agent: Patent Attorney Taketoshi TAMURA